

Prof. dr hab. Elżbieta Jartych  
Politechnika Lubelska  
ul. Nadbystrzycka 38 A  
20-618 Lublin  
e.jartych@pollub.pl

Lublin, dnia 7 maja 2024 r.

**Recenzja rozprawy doktorskiej mgr Magdaleny Soboty  
pt. "Wpływ indukowanej tlenem segregacji powierzchniowej atomów domieszek  
w stopach żelaza na ich właściwości antykorozyjne"**

Recenzja została przygotowana na zlecenie Pana Przewodniczącego Rady Dyscyplin Naukowych Astronomia i Nauki Fizyczne Uniwersytetu Wrocławskiego prof. dr hab. Jana Sobczyka, zgodnie z uchwałą z dn. 12.03.2024.

**Ocena układu rozprawy doktorskiej**

Rozprawa mieści się na 117 stronach i zawiera tekst, 75 rysunków lub fotografii, 32 tabele, 35 wzorów oraz 80 odnośników literaturowych. Składa się ze wstępu, czterech rozdziałów oraz podsumowania z wnioskami. We wstępie rozprawy określono tematykę badań, która dotyczy zjawiska indukowanej tlenem segregacji powierzchniowej atomów będących składnikiem stopu żelaza, przy czym koncentracja domieszki w zależności od stopu wahała się pomiędzy 5 a 15 % at. W części teoretycznej pracy w rozdziałach 2 i 3 opisano techniki pomiarowe wykorzystane do badań oraz wybrane właściwości żelaza, jego stopów z chromem, krzemem, wanadem, tytanem, aluminium i germanem oraz dwóch tlenków żelaza, tj. hematytu i magnetytu. W części eksperymentalnej, w rozdziale 4, przedstawiono szczegóły przygotowania próbek, parametry pracy aparatury badawczej oraz metody analizy wyników pomiarów. Ostatni, obszerny rozdział poświęcono przedstawieniu wyników badań, ich interpretacji i wnioskowi szczegółowemu. Praca kończy się podsumowaniem i wnioskami oraz spisem pozycji bibliograficznych. Układ rozprawy oceniam jako prawidłowy, jednakże uważam, że brakuje rozdziału z dokonaniem przeglądu literaturowym, na podstawie którego postawiono by hipotezę i wytyczono cel badań.

**Ocena zastosowanego piśmiennictwa w ramach rozprawy doktorskiej**

Bibliografia zawiera 80 pozycji, co nie jest pokaźną liczbą. Cytowane prace obejmują głównie czasopisma naukowe z dyscyplin, takich jak: fizyka, chemia, inżynieria materiałowa, metrologia, które w różnych aspektach zajmują się i tłumaczą zjawisko korozji żelaza. Ze źródeł zaczerpnięto wiedzę merytoryczną o stopach żelaza, spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim, efekcie Mössbauera, dyfrakcji promieniowania X i skaningowej mikroskopii elektronowej. Cytowane prace zostały opublikowane w latach 1961-2024, jedna pochodzi z roku 1905 – zacytowana ze względów historycznych, 51 pozycji ukazało się po roku 2000, co świadczy o aktualności tematu podjętych badań. W spisie bibliograficznym zdarzają się drobne błędy, np. brakuje daty publikacji w poz. [1] i [54], w poz. [8] niepotrzebne „and” i brak przecinka po nazwisku

R. Konieczny. Lista cytowanych prac zawiera także 2 artykuły naukowe, w których p. Magdalena Sobota jest współautorką na pierwszym miejscu oraz 9 prac opublikowanych przez promotora.

### **Wskazanie oraz ocena celu pracy kandydatki**

Celem głównym rozprawy doktorskiej było udowodnienie hipotezy, że w stopach żelaza z metalami, takimi jak: Cr, Si, Al, V, Ti, Ge o małej koncentracji (5-15 % at.) występuje segregacja atomów domieszki do powierzchni stopu, a proces ten zachodzi efektywniej, gdy na powierzchni stopu znajduje się zaadsorbowany tlen. Cel pracy sformułowano na podstawie wyników badań nad stopami Fe-Cr, Fe-Si oraz Fe-Cr-Si wcześniej opublikowanych przez promotorów rozprawy. Cel jest ciekawy zarówno ze względów poznawczych jak i aplikacyjnych. Wykorzystanie spektroskopii fotoelektronów wzbudzanych promieniowaniem rentgenowskim (XPS) pozwoliło określić koncentrację domieszek oraz tlenu na powierzchni próbki zarówno po syntezie jak i po utlenianiu w różnych temperaturach. Natomiast za pomocą transmisyjnej spektroskopii mössbauerowskiej (TMS) udowodniono występowanie na powierzchni stopów tlenków żelaza. Proces migracji/segregacji atomów domieszek jest ważnym zjawiskiem w kontekście ochrony przed korozją wyrobów z żelaza. Dodatkowe cele, jakie autorka dysertacji sobie postawiła to: (i) znalezienie układu odpornego na korozję w wysokiej temperaturze oraz (ii) znalezienie innych niż stopy żelaza z chromem i krzemem układów wykazujących dobre właściwości antyoksydacyjne, co z kolei wymagało określenia temperatury optymalnej dla procesu segregacji. Dzięki wykonanym badaniom wskazano stopy żelaza najbardziej wytrzymałe na utlenianie.

### **Wskazanie oraz ocena zastosowanych metod badawczych**

Głównymi metodami badawczymi wykorzystanymi w niniejszej pracy w badaniach stopów żelaza z wybranymi metalami były spektroskopie XPS oraz mössbauerowska. Wyboru rodzaju domieszek dokonano na podstawie wartości potencjału standardowego w szeregu elektrochemicznym metali. Chodziło o to, aby porównać właściwości stopów żelaza z pierwiastkami aktywniejszymi chemicznie od Fe (czyli z chromem, wanadem, tytanem i glinem) ze stopami żelaza z germanem, który ma większy potencjał standardowy niż żelazo. Większość stopów przygotowano metodą topienia w piecu łukowym, stopy  $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$  oraz  $\text{Fe}_{0,85}\text{Cr}_{0,10}\text{Si}_{0,05}$  otrzymano poprzez syntezę mechaniczną. Za pomocą spektrometru XPS zarejestrowano widma energetyczne próbek stopów w postaci litych blaszek o grubości 67 – 70  $\mu\text{m}$  oraz proszków o rozmiarach ziaren rzędu 10 – 40  $\mu\text{m}$ . Każde widmo XPS zostało poddane analizie w programie CasaXPS metodą Gaussian–Lorentzian, natomiast dla żelaza 2p użyto metody pików multipletowych Gupta-Sen. W oparciu o widma za pomocą odpowiedniego wzoru wyznaczono koncentrację atomów żelaza, domieszek i tlenu na powierzchni próbki oraz ich wzajemne koncentracje. Do pomiarów za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej w geometrii transmisyjnej próbki przygotowano w postaci blaszek o grubości 30 – 40  $\mu\text{m}$  oraz proszków o rozmiarach ziaren j.w. W analizie widm zastosowano model addytywny, który pozwolił na wyznaczenie procentowego udziału danej składowej powiązanej z obecnością atomów domieszki w I i II strefie najbliższego otoczenia atomów  $^{57}\text{Fe}$ . Wyznaczono także udział procentowy tlenków żelaza stosując odpowiednie współczynniki Lamba-Mössbauera. Chociaż brakuje informacji o parametrze dopasowania  $\chi^2$ , to wizualnie można stwierdzić, że widma zmierzono z dobrą statystyką a jakość numerycznego dopasowania jest bardzo dobra.

Dla próbek litych stopów żelaza z Cr, Si, Al, V, Ti, Ge zmierzono widma XPS oraz TMS. Dla próbek proszkowych stopów  $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$  oraz  $\text{Fe}_{0,85}\text{Cr}_{0,10}\text{Si}_{0,05}$  wykonano badania metodami XPS, TMS oraz za pomocą dyfrakcji promieniowania X (XRD) i skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM). Rodzi się pytanie, dlaczego w przypadku próbek litych nie wykonano pomiarów XRD? Przy małych koncentracjach domieszki/domieszek w stopie żelaza można spodziewać się z pewnością fazy *bcc* (powstają roztwory stałe na bazie żelaza), jednak zapis XRD mógłby potwierdzić ten fakt, a ponadto, zwłaszcza po procesie utleniania próbek, na dyfraktogramach można byłoby zaobserwować wierzchołki od tlenków nie tylko żelaza (jak pokazano na rys. 5.29 w zapisie XRD widać linie od  $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ). Zapisu XRD dokonano tylko dla próbek proszkowych dla różnych czasów mielenia (w sumie 5 dyfraktogramów), co wobec 22 widm XPS i 63 widm TMS dla próbek litych stanowi dużą dysproporcję i sprawia wrażenie, że materiały badano w niejednolity sposób. Ponadto, jeśli badane są zjawiska na powierzchni stopów, dlaczego nie użyto metody spektroskopii mössbauerowskiej elektronów konwersji wewnętrznej CEMS, która jest właściwa do badań powierzchniowych.

Pomimo powyższych uwag wszystkie zastosowane w pracy metody badawcze oceniam jako trafne i niosące wiarygodne informacje o rozkładzie atomów zarówno na powierzchni jak i w objętości próbki.

## Ocena części rozprawy doktorskiej dotyczącej omówienia wyników badań

Ponad 58 % tekstu rozprawy stanowi szczegółowe omówienie wyników badań. W rozdziale 5 w kolejnych ośmiu podrozdziałach przedstawiono wyniki analizy powierzchniowej XPS oraz objętościowej TMS dla próbek litych stopów żelaza z Cr, Si, Al, V, Ti, Ge oraz w jednym podrozdziale dla próbek proszkowych. Ponadto jeden podrozdział poświęcono omówieniu wyników badań próbek poddanych procesowi korozji w wodzie morskiej. Zmierzone widma XPS znajdują się na rysunkach zbiorczych dla przejść  $\text{Fe } 2 p_{3/2}$  oraz odpowiednich do danego stopu pierwiastków dla próbek przed oraz po wygrzaniu. Z opracowania tych widm uzyskano stosunki wzajemnej koncentracji powierzchniowej atomów metali oraz atomów tlenu do atomów metali dla różnych warunków wygrzewania, które zestawiono w tabelach i odniesiono do wartości dla stopu statystycznego. Takie porównanie pozwoliło wysnuć wnioski o występowaniu segregacji atomów domieszki do powierzchni stopu oraz potwierdzić, czy taka segregacja jest indukowana obecnością tlenu a także znaleźć temperaturę optymalną dla segregacji. W przypadku stopu  $\text{Fe}_{0,90}\text{Al}_{0,05}\text{V}_{0,05}$  zaobserwowano segregację atomów Al i V indukowaną termicznie.

Z opracowania widm mössbauerowskich otrzymano i przedstawiono w tabelach parametry oddziaływań nadsubtelnych dla składowych związanych z atomami żelaza w objętości danego stopu oraz dla składowych przypisanych do tlenków żelaza pojawiających się po procesie utleniania. Wyznaczono także procentowy udział poszczególnych składowych w widmach TMS dla każdego ze stopów poddanego utlenianiu w warunkach atmosferycznych w temperaturze 870 K, przy czym czas utleniania był różny i wynosił od 1 godziny do 128 godzin, w zależności od stopu. Otrzymane wyniki pozwoliły wysnuć wnioski dotyczące odporności danego stopu na korozję wysokotemperaturową.

Rezultaty badań opisano w sposób jasny i zwięzły, szczegółowo je interpretując i odnosząc się do opublikowanych wyników. Widma XPS i TMS przedstawiono na rysunkach w kolorze czarnym, poszczególne składowe zaznaczając kolorem szarym. Użycie różnych barw do oznaczenia składowych przyczyniłoby się jednak do zwiększenia czytelności rysunków.

## Informacje dotyczące praktycznego zastosowania uzyskanych wyników badań

Głównym wynikiem przeprowadzonych badań mającym znaczenie praktyczne jest wyłonienie najbardziej odpornego na korozję wysokotemperaturową stopu żelaza z jak najmniejszą ilością atomów domieszek. Jest nim stop  $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$ , który cechuje się najlepszymi właściwościami antyutleniającymi i wyższą odpornością na korozję morską w porównaniu z czystym żelazem. Z punktu widzenia zastosowań badane w pracy zjawisko indukowanej tlenem segregacji powierzchniowej atomów domieszek w stopach żelaza może stanowić doskonałą metodę zapobiegania korozji, co przyczyniłoby się do oszczędności związanych z wymianą konstrukcji przemysłowych zniszczonych podczas kontaktu z otoczeniem.

## Informacje o nieprawidłowościach w ocenianej rozprawie

Rozprawa jest dobrze zatytułowana i w ogólności dobrze napisana. Moje zastrzeżenie budzi jednak brak rozdziału poświęconemu przeglądowi literatury w temacie korozji. Zdaję sobie sprawę, że jest to tzw. „temat rzeka”, jednak brak informacji o bieżącym stanie wiedzy na temat metod zapobiegania korozji oraz mała liczba odnośników w spisie bibliograficznym sprawia wrażenie, że Doktorantka nie zgłębiła zagadnienia w wystarczającym stopniu. Drugim poważnym zastrzeżeniem jest brak analizy XRD dla próbek poddanych utlenianiu. Warstwę pasywacyjną tworzą nie tylko tlenki żelaza, których obecność można udowodnić za pomocą spektroskopii mössbauerowskiej, ale także tlenki atomów domieszek, których istnienie XRD mogłaby wykazać. Jeśli chodzi o edycję rozprawy, to spis treści mógłby być inaczej skonstruowany, źle wygląda powtórzenie 4 razy „Podstawy teoretyczne” i „Aparatura pomiarowa” oraz 8 razy „Analiza powierzchni” i „Analiza objętościowa po utlenianiu”.

Inne nieprawidłowości natury merytorycznej i redakcyjnej są następujące:

### Uwagi merytoryczne:

- (1) str. 19 – błąd we wzorze 2.13 –  $\pi\epsilon_0$  powinno być w mianowniku;
- (2) str. 19 – we wzorze 2.16 – powinny być średnie promienie kwadratowe jąder w stanach podstawowym i wzbudzonym;
- (3) str. 20 – błąd we wzorze 2.21 – przy rozpisaniu iloczynu skalarnego używa się wartości wektorów;
- (4) str. 21 – reguły wyboru obowiązują także dla przejścia elektrycznego kwadrupolowego;
- (5) przy opisie parametrów oddziaływań nadsubtelnych brak jest rysunku dla oddziaływania magnetycznego dipolowego z rozszczepieniem zeemanowskim, widma mössbauerowskie w postaci sextetów w dalszej części pracy stanowią zasadnicze wyniki; co prawda taki sextet widać na rys. 2.7, ale podpis „Schemat rozpadu promieniotwórczego izotopu kobaltu  $^{57}\text{Co}$ ” odnosi się tylko do części tego rysunku;
- (6) w podpisie rys. 2.12 – można dodać „w geometrii  $\theta-2\theta$ ” lub „w geometrii Bragg-Brentano”;
- (7) str. 42 – we wzorze 4.1 brak informacji o parametrze Scofielda (czym jest, jakie posiada wartości) oraz danych o średniej drodze swobodnej elektronu;
- (8) na rys. 5.22 – zła jednostka na skali prędkości ([mm]);
- (9) na rysunkach 5.31, 33, 39, 41 i 43 – na osi pionowej powinna być „Liczba ziaren”;
- (10) czy w przypadku stopu  $\text{Fe}_{0,90}\text{Cr}_{0,05}\text{Si}_{0,05}$  poddanego korozji morskiej przy analizie widm mössbauerowskich brano pod uwagę możliwość utworzenia się wodorotlenków żelaza?

#### Uwagi natury redakcyjnej:

- (1) stosowanie żargonu: str. 13 – „Energie wiązania pików fotoelektronowych”, str. 17 – „efekt ten wzrasta”, str. 18 i dalsze – zamiast „parametry nadsubtelne” – powinno być „parametry oddziaływań nadsubtelnych”, str. 28 – „światło widzialne mieści się w przedziale...”, str. 41 – „Struktura krystalograficzna” oraz „Struktura próbek proszkowych mierzona była...”, str. 42 – „w matrycy rodowej (Co/Rh) o szerokości połówkowej”;
- (2) literówki: np. str. 9 – „Przjmijmy”, str. 28 – „poprawi relatywistycznej”, str. 32 – „Dokładnie ich rozdzielenie”, str. 41 i 87 – „metoda Rievelda”, str. 63 – „obecnego a powierzchni”;
- (3) w podpisach rysunków: 2.5, 2.9, 2.10, 2.13, 3.1 powinny być odnośniki literaturowe zamiast nazwisk autorów;
- (4) powtórzenia: np. w Abstrakt – „wspomnianych”, str. 8 – „atmosferyczne”, str. 28 – „uzyskamy”, str. 41 – „morfologia próbek próbek”, str. 65 – „1273 K”;
- (5) brak wytłumaczenia skrótów angielskich nazw: np. str. 11 – XPS, str. 16 – FWHM;
- (6) błędy nazewnictwa: np. str. 29 – termin „ceramika” stosuje się w liczbie pojedynczej, str. 31 – „Wstęp” nie jest rozdziałem, str. 41 – rozdz. 4.2 – tytuł powinien brzmieć „Aparatura oraz metody analizy wyników pomiarów”;
- (7) błędy stylistyczne: np. str. 47 – „Skład chemiczny wyliczony w oparciu o atomy <sup>57</sup>Fe został obliczony z użyciem równania”; str. 48 i dalsze – „parametry nadsubtelne obliczone” – powinno być „parametry oddziaływań nadsubtelnych wyznaczone”, str. 109 – „Rys. 6.1 przedstawia kinetyki utleniania”.

#### **Ocena oryginalności rozwiązania problemu naukowego**

Podjęta tematyka badań wpisuje się w zagadnienie poszukiwania nowych rozwiązań w celu zapobiegania korozji, która jest procesem nieuniknionym. Oryginalnym pomysłem było wykorzystanie dwóch komplementarnych metod spektroskopowych XPS oraz TMS do potwierdzenia występowania zjawiska indukowanej tlenem segregacji atomów domieszek w stopach żelaza. W toku badań zaplanowano kilka nowatorskich eksperymentów, dzięki którym znaleziono nowe układy o dobrych właściwościach antyoksydacyjnych oraz znaleziono odpowiednie temperatury dla procesu segregacji atomowej. Przedstawiona do oceny praca doktorska pokazuje, że badania wykonano starannie, kompleksowo i systematycznie. Dzięki technikom XPS i TMS wykazano, że segregacja powierzchniowa zachodzi zarówno w stopach żelaza w postaci litej jak i proszkowej zaś proces segregacji indukowany tlenem pozwala uzyskać powłokę pasywacyjną chroniącą przed korozją część objętościową materiału. Wskazano stopy najbardziej i najmniej odporne na korozję. Tym samym postawiona w pracy hipoteza została udowodniona.

#### **Ocena ogólnej wiedzy kandydatki w dyscyplinie oraz umiejętności samodzielnego prowadzenia pracy naukowej**

Autorka wykonała ogrom pracy podczas przygotowania próbek stopów do pomiarów technikami XPS, TMS, XRD i SEM, zarejestrowania odpowiednich widm i obrazów oraz ich numerycznego opracowania. Wykazała się znajomością fizyki oraz chemii. Wyciągnięte w dysertacji wnioski znajdują pełne potwierdzenie w danych doświadczalnych a wyznaczony cel pracy został osiągnięty. Publikacje w tematyce doktoratu ze współautorstwem kandydatki na pierwszym miejscu, które ukazały się w latach 2022-2023 w *Metallurgical and Materials Transactions A* oraz *Coatings* stanowią oparcie dysertacji i świadczą o wysokim poziomie naukowym przeprowadzonych badań. Częściowe wyniki pracy doktorskiej zostały także

zaprezentowane na 3 konferencjach międzynarodowych. Ponadto w swoim dorobku naukowym kandydatka posiada także 3 prace współautorskie z innej tematyki oraz prezentacje na 4 konferencjach o zasięgu międzynarodowym. Na podstawie ocenianej rozprawy doktorskiej mogę stwierdzić, że poziom ogólnej wiedzy mgr Magdaleny Soboty jest wysoki a zdobyte w ciągu lat pracy nad dysertacją doświadczenie pozwoli Jej na samodzielne prowadzenie pracy naukowej.

### **Podsumowanie**

Pomimo przedstawionych wcześniej drobnych zastrzeżeń natury merytorycznej i redakcyjnej **rozprawę doktorską mgr Magdaleny Soboty z uwagi na aktualność, oryginalność i znaczenie badań, ich aspekt aplikacyjny oraz uzyskane interesujące wyniki oceniam pozytywnie, stwierdzam, że spełnia ona warunki określone w art. 187 ustawy z dnia 20 lipca 2018 r. *Prawo o szkolnictwie wyższym i nauce* (Dz. U. z 2018 r. poz. 1668 z późn. zm.) i wnioskuję o dopuszczenie jej do dalszych etapów przewodu doktorskiego.**

Lublin, 7.05.2024

Elżbieta Jartych